

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

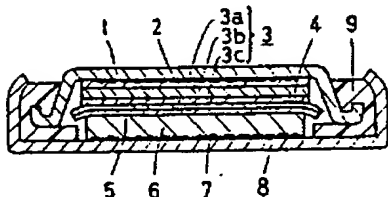
02396364 **Image available**
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

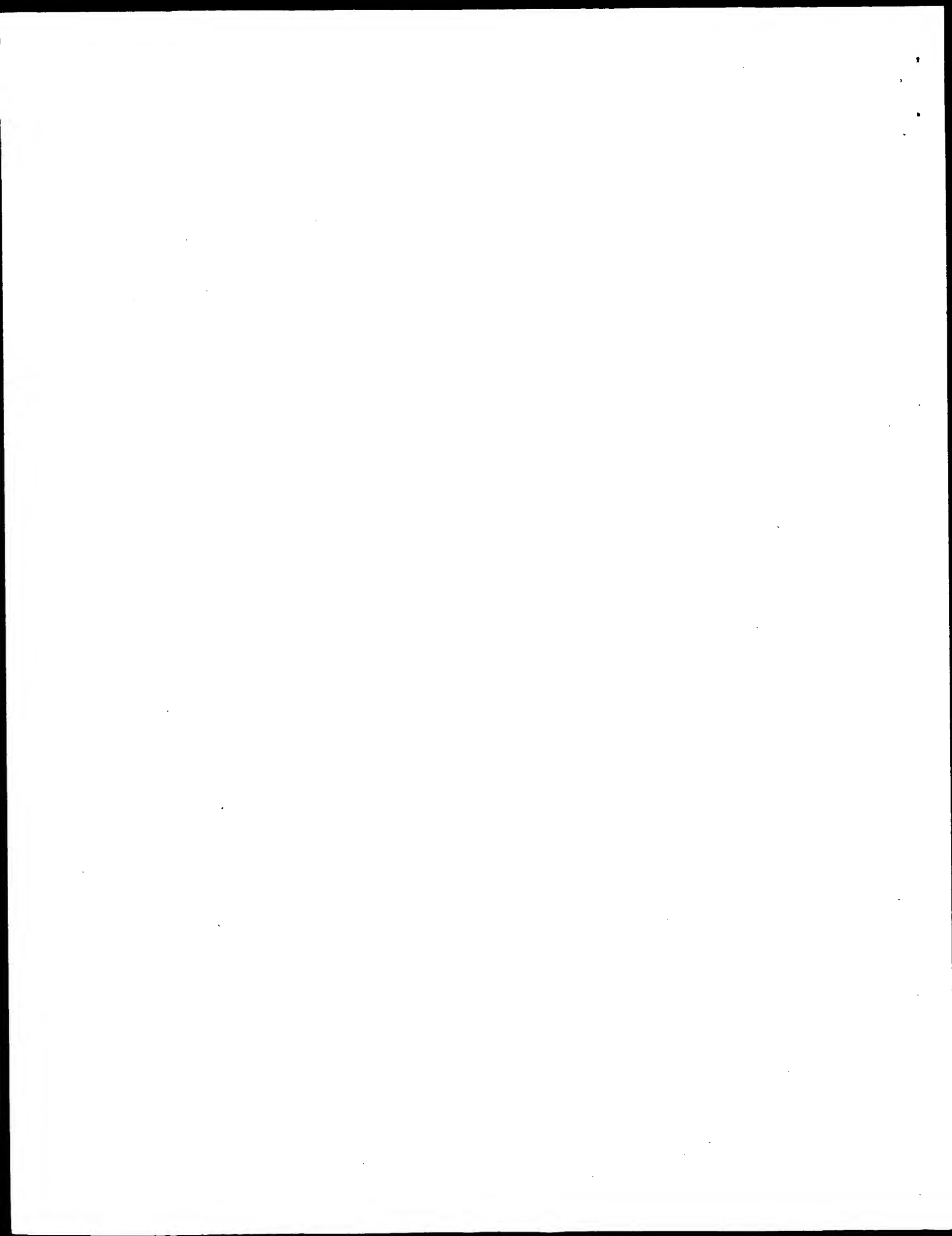
PUB. NO.: 63-013264 A]
PUBLISHED: January 20, 1988 (19880120)
INVENTOR(s): KITA FUSAJI
 YOSHIMITSU KAZUMI
 KAJITA KOZO
APPLICANT(s): HITACHI MAXELL LTD [000581] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 61-156976 [JP 86156976]
FILED: July 02, 1986 (19860702)
INTL CLASS: [4] H01M-004/40; H01M-004/02; H01M-004/04
JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other)
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA)
JOURNAL: Section: E, Section No. 624, Vol. 12, No. 217, Pg. 43, June
 21, 1988 (19880621)

ABSTRACT

PURPOSE: To increase charge-discharge cycle performance by forming a negative electrode with main alkali metal and a metal structure comprising a submetal, and electrochemically alloying the submetal with the alkali metal.

CONSTITUTION: A negative electrode 3 is formed in such a way that an alkali metal plate 3a, a metal structure 3b and an alkali metal plate 3c are placed inside a negative can 1, and lithium as the alkali metal and aluminium which is main metal of the metal structure are electrochemically alloyed under the existing of electrolyte. Powdering or breaking of the negative electrode 3 is prevented and charge-discharge performance is increased.





DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007425223 **Image available**

WPI Acc No: 1988-059158/198809

Negative electrode of secondary battery using non-aq. electrolyte - uses
metal structure including e.g. aluminium, bismuth etc. alloyed with
alkaline metal and sub-metal e.g. copper NoAbstract Dwg 2/8

Patent Assignee: HITACHI MAXELL KK (HITM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63013264	A	19880120	JP 86156976	A	19860702	198809 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86156976 A 19860702

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63013264	A	4		

Title Terms: NEGATIVE; ELECTRODE; SECONDARY; BATTERY; NON; AQUEOUS;
ELECTROLYTIC; METAL; STRUCTURE; ALUMINIUM; BISMUTH; ALLOY; ALKALINE;
METAL; SUB; METAL; COPPER; NOABSTRACT

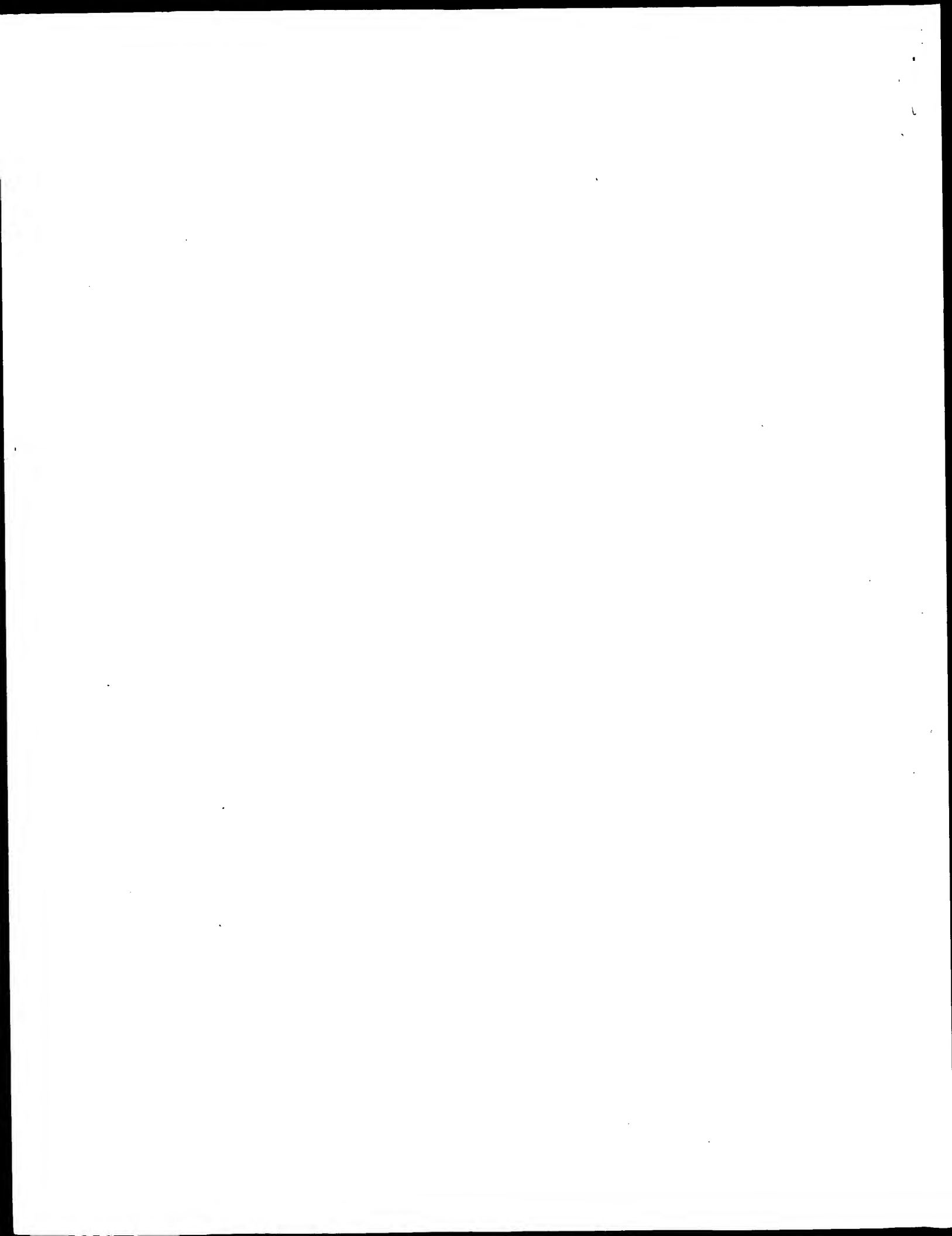
Derwent Class: L03; M26; X16

International Patent Class (Additional): H01M-004/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5; M26-B09; M26-B09B

Manual Codes (EPI/S-X): X16-E01; X16-E09



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-13264

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 4/40
4/02
4/04

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
D-8424-5H
A-8424-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 非水電解質二次電池

⑯ 特 願 昭61-156976

⑰ 出 願 昭61(1986)7月2日

⑱ 発 明 者 喜 多 房 次 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

⑲ 発 明 者 由 光 一 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

⑳ 発 明 者 梶 田 耕 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

㉑ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉒ 代 理 人 弁理士 三 輪 敏 雄

明 細 書

1. 発明の名称

非水電解質二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 正極、アルカリ金属イオンは導性非水電解質および負極を備えてなる非水電解質二次電池において、上記負極がアルカリ金属と合金化する主金属Mに副金属M'を合金化させずに分散させて形成した金属膜またはアルカリ金属を電気化学的に合金化して構成されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

(2) 副金属M'がアルカリ金属と合金化しない金属である特許請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

(3) 副金属M'がアルカリ金属と合金化する金属である特許請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

(4) 副金属M'がアルカリ金属と合金化する金属とアルカリ金属と合金化しない金属とからなる特許請求の範囲第1項記載の非水電解質二次

電池。

(5) 主金属Mと副金属M'との割合が重量比で1:1~99:1である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の非水電解質二次電池。

(6) 主金属Mがアルミニウム、ビスマス、アンチモン、碲、ホウ素、ガリウム、インジウム、ゲルマニウムの単体またはそれらの合金より選ばれた少なくとも1種で、副金属M'が銅、チタン、鉄、ニッケル、タンタル、ジルコニウム、ステンレス鋼の単体またはそれらの合金より選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の非水電解質二次電池。

(7) 主金属Mがアルミニウムで、副金属M'が銅、チタン、ニッケル、ビスマス、アンチモン、碲、ホウ素、ホウ素、インジウム、ガリウムまたはゲルマニウムより選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

(8) アルカリ金属がリチウムで、正極活性物質が

二硫化チタンである特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の非水電解質二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非水電解質二次電池に関わり、さらに詳しくはその負極の改良に関する。

(従来の技術)

非水電解質二次電池の従来技術とその問題点について、非水電解質二次電池中、最も普及しているリチウム二次電池を例にあげて説明すると、従来は、その負極作製にあたり、2つの方法が採用されていた。その一つは純粋な金属リチウムを板状にして負極に用いるものであり、他の一つは、例えば米国特許第4,002,432号明細書に示されるように、リチウムをアルミニウムなどの他の金属と合金化するものであった。

前者の金属リチウムをそのまま板状にして用いる方法では、充電時にリチウムがデンドライト状(樹枝状)に析出し、このデンドライト状リチウ

ムが非常に脆性で電解質と反応したり、あるいは極元から折れて脱落し、充放電反応に割割できなくなって充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。また、前記デンドライト状リチウムが充放電の繰り返しによって成長し、正極と負極を隔てるセパレータを貫通して、正極と接触し内部短絡を引き起こして電池としての機能を失わせるという問題も発生した。また、後者のリチウムをアルミニウムなどと合金化させて負極に用いる方法は、充電時にリチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化反応により、リチウムをアルミニウム結晶中に分散させることによって、リチウムがデンドライト状にとどまるのを少なくして電解質との反応を抑制したり、デンドライト成長を抑制しようとするものであるが、デンドライト抑制に関しては効果が見られるものの、例えば、G. Bevanhard J. Electroanal. Chem., 24, 177 (1978)に示されるように、充放電の繰り返しによって、負極が散粒化ないしは腐蝕して、金属粒子間の充分な電子伝導が得られなくなって電池性能が急激

に劣化するという問題があった。

そのため、そのような負極の散粒化ないしは腐蝕を抑制するための方法として、アルミニウムをマグネシウム、ホウ素、ガリウムなどの他の金属と合金化することが提案されている(例えば、特開昭60-86760号公報)。

しかしながら、本発明者の検討結果によれば、上記のようにアルミニウムを他の金属と合金化する場合は、合金化領域が非常に制限され(例えば、アルミニウム-ホウ素合金の場合、ホウ素が数重量%以下でないと深い硬化に加工できない)、また充放電サイクル特性もアルミニウム単独に比べて改善されるものの、充分とはいえず、必ずしも満足すべき結果が得られなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上述した従来製品の持つ充放電サイクル特性が悪いという問題点や、充放電の繰り返しにより負極が散粒化ないしは腐蝕するという問題点を解決し、充放電サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、アルカリ金属と合金化する主金属Mと副金属M'とを合金化せずに分散させて構造体にし、この金属構造体にアルカリ金属を電気化学的に合金化して負極を構成することにより、負極が充放電反応を起こす際に副金属M'を負極の結着剤および導電剤として働かせることによって、前述のような従来製品が持つ問題点を解決し、充放電サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供したものである。

これを詳述すると次の通りである。

例えば、負極に2種類ともリチウムと合金化するM₁とM₂とからなる2種類の金属を用いた場合、負極の充放電反応は次の(Ⅲ)式および(Ⅳ)式で表される。



上記(Ⅲ)式、(Ⅳ)式の反応は、同時に競争的に起こ

る場合もあるが、大抵は一方の反応が優先的に起こり、他方の反応がそれに後続する形となる。そこで、仮にⅢ式の反応が優先的に起こり、Ⅱ式の反応が後続する場合を考えると、實質上Ⅱ式の反応はほとんど起こらない。また金属 M_2 がニッケルなどのようにリチウム(Li)と合金化しない金属の場合はⅡ式の反応はまったく起こらない。

このように、Ⅱ式の反応がⅢ式の反応に後続するか、あるいはⅡ式の反応がまったく起こらない場合、金属 M_2 は、金属 M_1 がリチウムと電気化学的に合金化して、その内部にリチウムを吸蔵したり、あるいはその内部からリチウムを電解質中にイオンとして溶出させるとも（このリチウムの吸蔵、電解質中への溶出によって金属 M_1 に体積膨張と体積収縮を繰り返す、負極が腐蝕化ないし崩壊する原因になる）に、それらの合金化反応や合金化状態からの脱離に関与せず、負極中にそのまま残るので、金属 M_1 を結合する結着剤や金属 M_1 と負極集電体との電子伝導を確保する導電剤として働く。その結果、負極の腐蝕化や崩壊が防

止され、かつ電子伝導性が確保されるので、充放電を繰り返しても負極の劣化が抑制され、したがって、従来の製品に比べて、充放電サイクル特性が向上する。

さらに他の例として、アルカリ金属と合金化する金属 M_3 および M_4 とアルカリ金属と合金化しない金属 M_5 との3種類の金属を用いた場合を考えると、負極の充放電反応は、次のⅣ、Ⅴ式に示す通りである。



この場合、金属 M_5 は、前述した金属 M_2 と同様の理由により、金属 M_3 、 M_4 に対して結着剤、導電剤として働く。

つまり、アルカリ金属と合金化する金属 M とアルカリ合金化しない金属 M' とを合金化させずに分散させた場合、充放電時にアルカリ金属と合金化しない金属 M' は、アルカリ金属と合金化する

金属 M の結着剤、導電剤として働き、負極の腐蝕化ないしは崩壊を抑制し、その腐蝕化ないしは崩壊によって引き起こされていた電池特性の劣化を防止することができる。

また、両者ともアルカリ金属と合金化する金属 M と M' を合金化させずに分散させた場合、金属 M が優先的に合金化するとき、他方の金属 M' は結着剤、導電剤として働くとともにアルカリイオン伝導体としても働き、負極の腐蝕化ないしは崩壊を抑制し、その腐蝕化ないしは崩壊によって生じていた電池特性の劣化を防止し、またアルカリイオン伝導体として働くことによって電池の分極を低減し、充放電サイクル特性を向上させる。

そこで、例題におけるアルカリ金属と合金化する金属 M を主金属とし、金属 M' を副金属として、主金属 M に副金属 M' を合金化させずに分散させた導電体を形成し、この合金系導電体にアルカリ金属を電気化学的に合金化させて負極に用いると、負極の腐蝕化ないしは崩壊が防止され、充放電サイクル特性を向上させることができる。

主金属 M はアルカリ金属と合金化できるものであることを要するが、副金属 M' はアルカリ金属と合金化するものでもよいし、アルカリ金属と合金化しないものでもよい。このように副金属 M' としてアルカリ金属と合金化する金属を用いる場合もあるので、上記のようにアルカリ金属を合金系導電体に合金化するという表現をとっている。ただし、副金属 M' としてアルカリ金属と合金化する金属を用いた場合でも、充放電サイクル時の反応は主に主金属 M のアルカリ金属合金化側の反応になる。主金属 M は、通常、量的にも副金属 M' より多くされるが、アルカリ金属と合金化するという観点からの主金属という意味である。

主金属 M と副金属 M' とを合金化させずに分散させた合金系導電体は、例えばアセトニトリルによって主金属 M と副金属 M' とを溶解させて形成することができるし、高圧、スパッタなどによっても形成することができる。また主金属 M と副金属 M' とを粉末化し、加圧成形することによって合金系導電体を形成することもできる。

アルカリ金属としては、例えばリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) などがあるが、通常はリチウムが他のアルカリ金属に比べて軽く、単位体積、単位重量当たりの取り出しうる電気量が多いことから用いられる。

主金属Mとしては、例えばアルミニウム (Al)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb)、碲素 (Te)、鉛 (Pb)、銻 (Sn)、ガリウム (Ga)、ホウ素 (B)、インジウム (In)、ゲルマニウム (Ge) などの単体またはそれらの合金が用いられる。

副金属M'としては、例えば銅 (Cu)、チタン (Ti)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、タングステン (Ta)、ジルコニウム (Zr)、ステンレス鋼などアルカリ金属と合金化しない金属の単体またはそれらの合金が用いられ、また、前記したアルカリ金属と合金化するビスマス、アンチモン、碲素、銻、ホウ素、インジウム、ガリウム、ゲルマニウムなども副金属として用い得る。そ

して、副金属M'は1種類であることを要求されることがなく、2種類以上の場合があり、副金属としてアルカリ金属と合金化しない金属とアルカリ金属と合金化する金属とが用いられる場合もある。

好ましい主金属Mと副金属M'の組合せとしては、主金属Mとしてアルミニウムを用い、副金属M'として銅、チタン、ニッケル、ビスマス、アンチモン、碲素、銻、ホウ素、ガリウム、インジウムのうち1種または2種以上を用いた組合せがあげられる。

主金属Mと副金属M'との割合は重量比で1:1~39:1にするのが好ましい。これは、主金属Mが上記範囲より少なくなるとそれに伴って合金化であるアルカリ金属量も少なくなり、アルカリ金属の使用量が少なくなって電池容量が低下し、また副金属M'が上記範囲より少なくなると副金属M'の効果が十分に発揮できなくなるからである。

また負極の構成にあたり、アルカリ金属の仕込

み量、つまり前記金属製造体に最初に合金化させるアルカリ金属の量としては、該アルカリ金属と主金属Mとの総量中10~90原子% (atonic%) にするのが好ましい。

本発明の電池において、アルカリ金属イオン伝導性非水電解質としては、例えば1,2-ジオキシエタン、1,2-ジオキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどの単体または2種以上の混合液に、例えばLiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄などの塩を1種または2種以上溶解した液状の有機非水電解質が用いられる。また、上記電解質中におけるLiPF₆などの塩を安定化させるために、例えばヘキサメチルホスホリックトリブチルなどの安定化剤を添加することも好ましく採用される。

正極活性物質としては、例えば二硫化チタン (T

S₂)、二硫化モリブデン (MoS₂)、三硫化モリブデン (MoS₃)、二硫化鉄 (FeS₂)、硫化ジルコニウム (ZrS₂)、二硫化ニオブ (NbS₂)、二硫化リンニッケル (NiPS₃)、バナジウムセレナイド (VS₂)、五硫化二バナジウム (V₂O₅)、十三酸化六バナジウム (V₆O₁₃)、八酸化二クロム (Cr₂O₈)、八酸化三クロム (Cr₃O₈)、リチウム二酸化コバルト (LiCoO₂)、Li_{1-x}V₃O₈などを用いることができる。特に二硫化チタンは防漏構造が層状で、その内部でのアルカリ金属イオンの拡散定数が高く、正極側における充放電反応がスムーズに進行することから好まれる。

また電池の形状は、通常、ボタン形にされるが、筒形の電池にも適用することができる。

【実施例】

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

厚さ 0.1mm、直径 7.5mmのリチウム板2枚と厚

さ 0.3mm、直径 7.5mmで第3図に模式的に示す構造のアルミニウム-銅積層体を負極材料に用い、負極筒内に一方のリチウム板、アルミニウム-銅積層体、他方のリチウム板の順に配置し、以後、常法に準じて電池組立を行い、電解質の存在下で電気化学的にリチウムを上記アルミニウム-銅積層体中のアルミニウムと合金化して負極とした。なお、アルミニウム-銅積層体を示す第3図において、11はアルミニウムで、12は銅であり、13はステンレス鋼製筒である。このアルミニウム-銅積層体は、ステンレス鋼製筒を基材にし、その上にアルミニウムをプラズマ溶射法によって溶着し、ついで銅をプラズマ溶射法によって上記アルミニウム層上に部分的に溶着し、さらにアルミニウムをプラズマ溶射法によって銅およびアルミニウム上に溶着し、ついで銅をプラズマ溶射法によってアルミニウム層上に部分的に溶着し、このアルミニウムのプラズマ溶射による溶着および銅のプラズマ溶射による部分的溶着を繰り返して形成したものであり、アルミニウムと銅の割合は重量比で

90:10である。

上記負極を有する電池の断面図を第1図に示す。図中、1はステンレス鋼製で表面にニッケルメッキを施した負極筒で、2は負極筒1の内面にスポット溶接したステンレス鋼製筒よりなる負極蓋電体である。3は負極で、第2図に示すように、アルカリ金属板（本実施例では、前述のようにリチウム板が用いられている）3a、金属積層体（本実施例では、第3図に示すようなアルミニウム-銅積層体が用いられている）3bおよびアルカリ金属板（本実施例では前述のようにリチウム板が用いられている）3cを上記負極筒1内に配置して電解質の存在下でアルカリ金属としてのリチウムと金属積層体の主金属であるアルミニウムとを合金化することにより形成したものである。4は多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ、5はポリプロピレン不織布からなる電解質吸収体である。6は二酸化チタン（TiO₂）を活性物質とし、ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとして加圧成形した正極で、厚さ 0.5mm、直径 7.

0.8mmの円板状をしており、その一方の面にはステンレス鋼製筒からなる正極蓋電体7が配置されている。8はステンレス鋼製で表面にニッケルメッキを施した正極筒で、9はポリプロピレン製のガスケットである。そして、この電池には4-メチル-1,3-ジオキサラン60容量%、1,2-ジメトキシエタン34.8%およびヘキサメチルホスホリクトリアミド 5.2容量%からなる混合溶媒に1.1PF6を1.0mol/l溶解した濃度の有機非水電解質が充填されている。この電池の負極中のリチウムの組成は約32原子%で負極面積電気量は18mAh/m²であり、正極の理論電気量は8mAh/m²である。上記電解質におけるヘキサメチルホスホリクトリアミドはLiPF₆を安定化させるための安定化剤である。

実施例2

実施例1におけるアルミニウム-銅積層体に代えて、第3図のアルミニウム-銅積層体の銅部分をニッケルに置き換えた構成のアルミニウム-ニッケル積層体を用いた場合は実施例1と同様の構成

からなる非水電解質二次電池を作製した。

実施例3

第3図のアルミニウム-銅積層体に代えて、第4図に模式的に示すアルミニウム-ガリウム-銅積層体（アルミニウム、ガリウム、銅の重量比80:15:5）を用いた場合は実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。なお、アルミニウム-ガリウム-銅積層体3bを示す第4図において、21はアルミニウム、22はガリウム、23は銅、24はステンレス鋼製筒である。このアルミニウム-ガリウム-銅積層体は、ステンレス鋼製筒を基材にし、その上にアルミニウムをプラズマ溶射法によって溶着し、つぎにガリウムをプラズマ溶射法によって上記アルミニウム層上に部分的に溶着し、ついでアルミニウムをプラズマ溶射法によってそのガリウムおよび最初のアルミニウム層上に溶着し、つぎに銅をプラズマ溶射法によってアルミニウム層上に部分的に溶着し、さらにアルミニウムをプラズマ溶射法によって溶着し、このアルミニウムのプラズマ溶射法による溶着、

ガリウムのブラズマ溶射法による部分的溶着、アルミニウムのブラズマ溶射法による溶着、銅のブラズマ溶射法による部分的溶着を適宜繰り返して形成したものである。

実施例4

実施例1におけるアルミニウム-銅構造体に代えて、第3図に示すアルミニウム-銅構造体の銅部分をビスマスに置き換えた構成のアルミニウム-ビスマス構造体を用いたほかは実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

比較例1

厚さ 0.1mm、直径 7.8mmのリチウム板2枚と、厚さ 0.3mm、直径 7.8mmのアルミニウム板とを負極材料として用い、負極部に一万のリチウム板、アルミニウム板、他方のリチウム板の順に配置し、電解質の存在下でリチウムとアルミニウムとを合金化して負極としたほかは実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

上記実施例1~4の電池および比較例1の電池について、1.0mAの定電流で0.5mAhの充放

電を1.5~2.5Vの電圧範囲でサイクルさせたときの0.5mAh放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を図6、その結果を図7に示した。

第5図に示すように、アルミニウム中にそれぞれ銅、ニッケル、ガリウムを銅、ビスマスを合金化させずに分散させた実施例1~4の電池は、アルミニウムだけを用いた比較例1の電池に比べて、各サイクルにおける0.5mAh放電終了時の電池電圧が高く、また1.5V終了で見た場合の0.5mAh放電可能なサイクル数も多く充放電サイクル特性が優れていた。

実施例5

実施例1におけるアルミニウム-銅構造体に代えて、第3図のアルミニウム-銅構造体のアルミニウム部分をガリウムを4原子割合含有するアルミニウム合金に置き換えた構成のアルミニウム合金-銅構造体を用いたほかは実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

比較例2

実施例5におけるアルミニウム合金-銅構造体に代えて、厚さ 0.3mm、直径 7.8mmでガリウムを4原子割合含有するアルミニウム-ガリウム合金板を用いたほかは実施例5と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

上記実施例5の電池および比較例2の電池について、1.0mAの定電流で0.5mAhの充放電を1.5~2.5Vの電圧範囲でサイクルさせたときの0.5mAh放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を図6、その結果を図7に示した。

第6図に示すように、銅をアルミニウム-ガリウム合金中に分散させた実施例5の電池は、アルミニウム-ガリウム合金だけを用いた比較例2の電池に比べて、各サイクルにおける0.5mAh放電終了時の電池電圧が高く充放電サイクル特性が優れていた。

実施例6

実施例1におけるアルミニウム-銅構造体に代えて、第3図のアルミニウム-銅構造体のアルミニウム部分をビスマスに置き換えた構成のビスマ

ス-銅構造体を用いたほかは実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

実施例7

実施例1におけるアルミニウム-銅構造体に代えて、第4図のアルミニウム-ガリウム-銅構造体のそれぞれの成分をビスマス、ガリウム、ニッケルに置き換えた構成のビスマス-ガリウム-ニッケル構造体(ビスマス、ガリウム、ニッケルの質量比10:20:10)を用いたほかは実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

比較例3

実施例6におけるビスマス-銅構造体に代えて、厚さ 0.3mm、直径 7.8mmのビスマス板を用いたほかは実施例6と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

上記実施例6~7の電池および比較例3の電池について、1.0mAの定電流で0.5mAhの充放電を1.0~1.6Vの電圧範囲でサイクルさせたときの0.5mAh放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を図6、その結果を図7に示した。

した。

第7図に示すように、銅をビスマス中に合金化させずに分散させた実施例6の電池やガリウムとニッケルをビスマス中に合金化させずに分散させた実施例7の電池は、ビスマスだけを用いた比較例3の電池に比べて、各サイクルにおける0.5mAの放電終了時の電池電圧が高く充放電サイクル特性が優れていた。

実施例8

実施例1におけるアルミニウム-銅構造体に代えて、第4図のアルミニウム-ガリウム-銅構造体のアルミニウム、ガリウム部分をそれぞれホウ素、アンチモンに置き換えた構成のホウ素-アンチモン-銅構造体（ホウ素、アンチモン、銅の重量比70:20:10）を用いたほかは実施例1と同様の構成からなる非水電解質二次電池を作製した。

比較例4

実施例8におけるホウ素-アンチモン-銅構造体に代えて、厚さ0.3mm、直径1.8mmのホウ素板を用いたほかは実施例8と同様の構成からなる非

水電解質二次電池を作製した。

上記実施例8の電池および比較例4の電池について、1.0mAの定電流で0.25mAの放電電圧を1.5~2.5Vの電圧範囲でサイクルさせたときの0.25mAの放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を図べ、その結果を第8図に示した。

第8図に示すように、ホウ素中にアンチモンと銅を分散させた実施例8の電池は、ホウ素だけを用いた比較例4の電池に比べて、各サイクルにおける0.25mAの放電終了時の電池電圧が高く、また、1.5V終了で見た場合の0.25mAの放電可能なサイクル数も多く充放電サイクル特性が優れていた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、アルカリ金属と合金化する主金属M中に副金属M'を合金化させずに分散させて形成した金属構造体にアルカリ金属を電気化学的に合金化させて負極を構成することによって、負極の酸腐化ないしは腐蝕を防止し、充放電サイクル特性を向上させることがで

きた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る非水電解質二次電池の一例を示す断面図であり、第2図は第1図に示す電池の負極材料が合金化する前の状態を示す断面図である。第3図は本発明の非水電解質二次電池に用いられた金属構造体の一例を模式的に示す部分拡大断面図であり、第4図は本発明の非水電解質二次電池に用いられた金属構造体の他の例を模式的に示す部分拡大断面図である。第5図は実施例1~4の電池と比較例1の電池の充放電サイクルを繰り返した時の0.5mAの放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を示す図であり、第6図は実施例5の電池と比較例2の電池の充放電サイクルを繰り返した時の0.5mAの放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を示す図である。第7図は実施例6~7の電池と比較例3の電池の充放電サイクルを繰り返した時の0.5mAの放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を示す図であり、第8図は実施例8の電

池と比較例4の電池の充放電サイクルを繰り返した時の0.25mAの放電終了時の電池電圧と充放電サイクル数との関係を示す図である。

1…負極、3a、3c…アルカリ金属板、

3b…金属構造体、6…正極、11…アルミニウム、12…銅、21…アルミニウム、

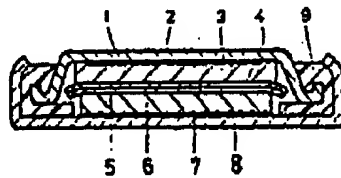
22…ガリウム、23…銅

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三 輪 謙 雄

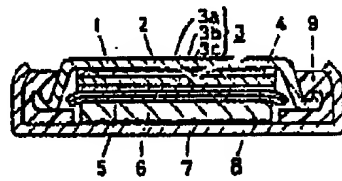


第 1 図



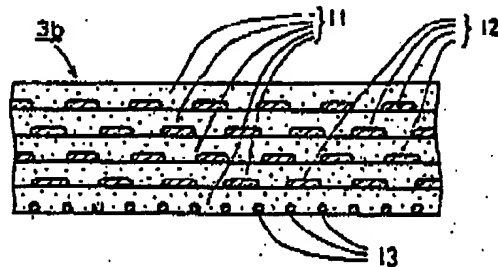
1...金属
2...アルカリ金属板
3b...金属構造体
3c...アルカリ金属板
4...正極

第 2 図



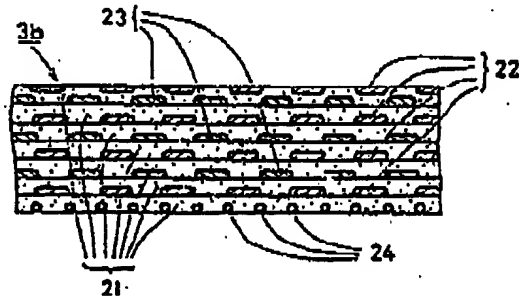
第 3 図

3b...金属構造体
11...アルミニウム
12...銅

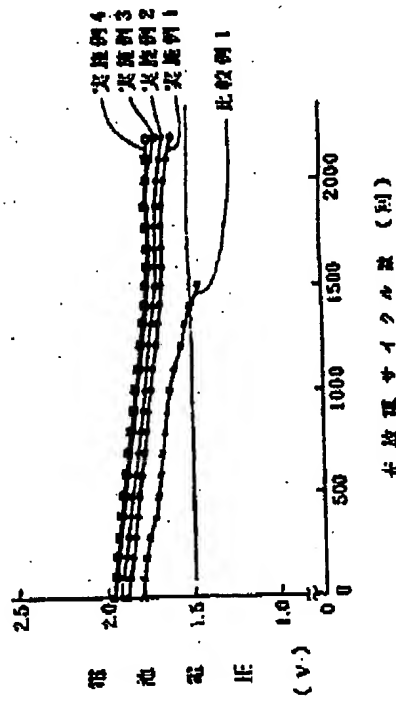


第 4 図

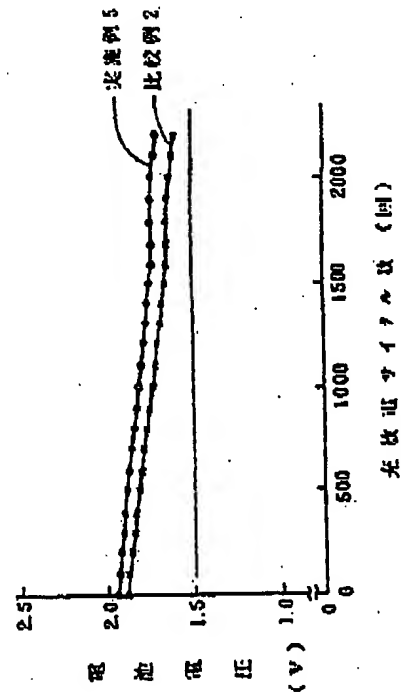
3b...金属構造体
21...アルミニウム
22...ガリウム
23...銅



第 6 図



第 6 図



第 7 図

